Ueber das Verhalten

einiger

HALOGENFETTSÄUREN

gegen

Schwermetalle.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Universität Freiburg i. B.

vorgelegt

von

Alexander Angell.

Offenbach a. M.
Buchdruckerei von Wilh. Gerstung
1881.

Ueber das Verhalten

einiger

HALOGENFETTSÄUREN

gegen

Schwermetalle.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Universität Freiburg i. B.

vorgelegt

von

Alexander Angell.

Offenbach a. M.
Buchruckerei von Wilh. Gerstung
1881.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0121

Es sei mir erlaubt, an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer, **Herrn Professor Dr. Erlenmeyer,** in Dessen Laboratorium nachstehende Untersuchungen ausgeführt wurden, für die vielen mir ertheilten werthvollen Rathschläge bestens zu danken.

Zum Zwecke einer Untersuchung über Adipinsäure wurden, nach den Angaben von *Wislicenus**), β — Jodpropionsäure und Silberstaub zwischen 150—160° im Oelbade erhitzt, und gefunden, dass dabei nicht einmal ein Drittel der bei einer glatten Reaction zu erwartenden Menge Adipinsäure entsteht. Wenn von geringen Mengen Kohlensäure, Wasserstoff, Acrylsäure nnd Propionsäure, die nebenbei entstehen, abgesehen wird, so bildet ein saurer Syrup das Hauptreactionsproduct. Diesen sauren Syrup erhielt *Wislicenus* zwar auch, aber nach Ihm soll derselbe nur in „geringer Menge" entstehen, was jedoch nicht der Fall; im Gegentheil bekam ich bei mehrfach angestellten Versuchen immer eine sehr beträchtliche Quantität desselben.

Die vorliegenden Untersuchungen, zu welchen der erwähnte, in grosser Menge entstehende Syrup gewissermassen die Veranlassung gab, wurden zu dem Zwecke angestellt, um die Frage; „Wie gewisse Metalle auf Monohalogenfettsäuren resp. ihre Ester einwirken" so weit wie möglich zu beantworten.

*) Ann. Chem. Pharm. 149, 220.

Einwirkungsweise von Blei, Silber, Kupfer und Zink auf Monohalogenessigsäuren.

Einwirkung von Blei auf Monochloressigsäure.

Das bei diesem und späteren Versuchen in Gebrauch kommende Blei wurde aus einer wässerigen Lösung von essigsaurem Blei durch Zink gefällt, die schwammige Bleimasse durch Uebergiessen mit verdünnter Salzsäure von übersschüssig angewandtem Zink befreit, auf einem Saugfilter mit Wasser ausgewaschen, dieses durch Alkohol und letzterer durch Aether verdrängt, worauf über Schwefelsäure der Aether verdunstet wurde. Trotz diesen Vorsichtsmassregeln konnte die Bildung einer geringen Menge von kohlensaurem Blei nicht verhütet werden. Solches entsteht auch beim Aufbewahren des in erwähnter Weise gewonnenen Bleis unter destillirtem Wasser.

10 gr. Monochloressigsäure und 15 gr. Blei wurden in einer zugeschmolzenen Röhre während 4 Stunden bei 180° erhitzt.

Beim Oeffnen der Röhre, in welcher sich viel Chlorblei gebildet hatte, entwich wenig Kohlensäure. Das Reactionsproduct, das stark nach Essigsäure roch, wurde der Destillation unterworfen, wobei 1,3 gr., in der Kälte erstarrende und bei 118—119° übergehende, Essigsäure gewonnen wurde.

Aether entzog dem Destillationsrückstande einen sauren, chlorfreien Syrup, der, über Schwefelsäure gestellt auch nach Verlauf von mehreren Wochen unverändert blieb.

Die durch Aether erschöpfte Masse enthielt weder Glycolid, noch Bernsteinsäure; überhaupt keine organische Substanz.

Der erwähnte Syrup löst sich in Wasser leicht auf. Eine concentrirte wässerige Lösung wurde durch kohlen-

sauren Kalk und Kalkwasser neutralisirt Im Filtrate brachte Alkohol keine Fällung hervor. Nach Verlauf von mehreren Tagen jedoch schieden sich aus dieser alkoholhaltigen Lösung geringe Mengen von glycolsaurem Kalk aus, die sich nach und nach vermehrten. Die neutrale wässerige Kalksalzlösung nahm beim Stehen an der Luft oder über Schwefelsäure saure Reaction an. Die sauer gewordene Flüssigkeit, durch Kalkwasser wieder neutralisirt, wurde in einem Kolben mit Rückflusskühler gekocht, wobei die Lösung wieder sehr bald sauer wurde, ohne dass jedoch dabei ein saures Destillat erhalten werden konnte. Die successive sauer gewordene und immer wieder neutralisirte Kalksalzlösung musste etwa 10 Stunden gekocht werden, ehe sie, neutral gemacht, beim andauerndeu Kochen keine saure Reaction mehr annahm. Aus der im Wasserbade eingeengten Flüssigkeit schlug Alkohol glycolsauren Kalk nieder. Das Filtrat hinterliess beim Eindampfen im Wasserbade eine feste, undeutlich krystallisirte Masse, die ein Gemenge von viel essigsaurem und wenig glycolsaurem und ameisensaurem Kalk war.

Durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt giebt sie ein saures Destillat, das Essigsäure enthält, dessen dargestelltes Natronsalz eine stimmende Natronbestimmung gab. Die Masse löst sich in gewöhnlichem Alkohol bis auf geringe Mengen von glycolsaurem Kalk auf, und aus der alkoholischen Lösung scheidet sich beim Stehen an der Luft glycolsaurer Kalk aus. Weiter reducirt sie in geringem Grade Silberlösung, welche Reduction nicht von Glyoxylsäure, sondern nur von einem Gehalt an Ameisensäure herrühren kann, da durch Kochen mit Kalkwasser kein oxalsaurer Kalk entsteht.

Analyse des gewonnenen, aus Wasser umkrystallisirten glycolsauren Kalks:

I) 0,5431 gr. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 125° 0,1208 gr. H_2O.

II) 0,1756 gr. des bei 125° getrockneten Salzes hinterliesen beim Glühen 0,0519 gr. CaO.

III) 0.1832 gr. des bei 125° getrockneten Salzes gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,1687 gr. CO_2 und 0,0551 gr. H_2O.

	Gefunden.			Berechnet.	
	I.	II.	III.		
H_2O	22,24	—	—	22,13	%
CaO	—	29,56	—	29,47	%
C	—	—	25,11	25,26	%
H	—	—	3,33	3,16	%

Natronbestimmung des gewonnenen essigsauren Salzes: 0,2304 gr. des bei 100° getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen mit Schwefelsäure 0,2004 gr. Na_2SO_4, also 0,0875 gr. Na_2O, welche 37,98% anstatt 37,80% Na_2O, entsprechen.

Einwirkung von Silber auf Monobromessigsäure.

*A. Steiner**) giebt an, durch Erhitzen von Monobromessigsäure mit Silberstaub bei 130° in Gegenwart von Chlorkohlensäureäthylester, der jedoch dabei vollständig in Kohlensäure und Chloräthyl zerfallen soll, Bernsteinsäure und einen „sauren, noch bromhaltigen, übelriechenden Körper", über den Er bis jetzt nichts Weiteres publicirt hat, erhalten zu haben.

Um nun einerseits die Einwirkung von Silber auf Monobromessigsäure genauer zu untersuchen, sowie andererseits die Angaben von *Steiner* auf ihre Richtigkeit

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges 1874, 184.

zu prüfen, wurden 10 gr. Monobromessigsäure und 12 gr. Silberstaub bei 130° während 8 Stunden erhitzt.

Beim Oeffnen der Röhre entwich wenig Kohlensäure, und wurde durch Destillation auch hier Essigsäure, etwa 1 gr., gewonnen.

Dem Destillationsrückstande entzog Aether einen bromfreien Syrup, der ganz dieselben Eigenschaften, wie der durch Blei aus Monochloressigsäure *) erhaltenen, besass, und auch durch gleiche Manipulationen in Glycolsäure, Essigsäure und wenig Ameisensäure zerlegt werden konnte. Weder krystallisirte aus dem Syrupe Bernsteinsäure aus, noch enthielt der durch Aether erschöpfte Destillationsrückstand solche. Auch wurde kein Glycolid gefunden, wie überhaupt der Destillationsrückstand keine organische Substanzen einschloss.

Krystallwasser- und Kalkbestimmung des gewonnenen glycolsauren Kalks:

I) 0,6101 gr. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 125° 0,1343 gr. H_2O.

II) 0,2157 gr. des bei 125° getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen 0,0640 gr. CaO.

	Gefunden.		Berechnet.	
	I.	II.		
H_2O	22,01	—	22,13	0
CaO	—	29,67	29,47	0

Natronbestimmung des gewonnenen essigsauren Salzes:

0,1836 gr des bei 100° getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen mit Schwefelsäure 0,1598 gr. Na_2SO_4, also 0,0698 gr. Na_2O, welche 37,97% anstatt 37,80% Na_2O, entsprechen.

Um über das Mengenverhältniss der aus dem Syrupe

*) Seite 9.

erhaltbaren Glycolsäure und Essigsäure Aufschluss zu erlangen, wurde ein Theil des Syrups in das, durch Kochen mit Wasser nicht mehr sauer werdende, Kalksalz übergeführt, die Lösung zur Trockne verdampft, und dann in dem einen Theil des gewonnenen Salzes eine Kalkbestimmung gemacht, während aus dem anderen Theil durch verdünnte Schwefelsäure und Destillation die Gesammtmenge der erhaltenen Essigsäure gewonnen wurde, deren Gewicht ich durch Hilfe ihres Natronsalzes feststellte.

I) 0,1559 gr. des bei 125° getrockneten Kalksalzes hinterliessen beim Glühen 0,0498 gr. CaO; 0,1559 gr. eines Gemenges von 1 Mol. essigsaurem und 2 Mol. glycolsaurem Kalk würden 0,0488 gr. CaO enthalten.

II) 1,5676 gr. des bei 125° getrockneten Salzes gaben in erwähnter Weise 0,4750 gr. essigsaures Natron, die 0,4576 gr. essigsaurem und 0,5503 gr. glycolsaurem Kalk äquivalent sind. Somit ist in dem Salze, wenn von einem geringen Gehalt an Ameisensäure abgesehen wird, 1 Mol. essigsaurer Kalk für je 2,02 Mol. glycolsauren Kalk enthalten.

Einwirkung von Zink auf Monochloressigsäure.

Zinkstaub und Monochloressigsäure reagiren beim Zusammenreiben bei gewöhnlicher Temperatur heftig aufeinander, indem, unter starker Wärmeentwickelung und Entweichen von Wasserstoff und wenig Chlorwasserstoff, der Zinkstaub sich völlig auflöst, wobei sich wahrscheinlich essigsaures und monochloressigsaures Zink bilden, wie aus dem folgenden Versuche hervorgehen wird.

10 gr. Monochloressigsäure und wenig mehr als die äquivalente Menge granulirtes Zink wurden im Oelbade in einem Kolben mit Rückflusskühler erhitzt.

Bei 140° fängt das Zink an einzuwirken, indem dasselbe sich, unter stürmischem Entweichen von Wasserstoff und wenig Chlorwasserstoff, in der Schmelze, bis auf eine geringe Menge, auflöst. Die Reactionsmasse, ein zähflüssiger, braun gefärbter Syrup, enthält keine freie Monochloressigsäure mehr, dagegen aber solche in Form des Zinksalzes, sowie essigsaures Zink.

Aether entzog nämlich der Reactionsmasse direct keine Monochloressigsäure; wohl aber, nachdem verdünnte Schwefelsäure zugefügt worden war.

Bei vierstündigem Erhitzen auf 160° zersetzte sich das monochloressigsaure Zink nicht. Nach zweistündigem Erhitzen bei 200° war es aber völlig zersetzt worden, indem sich viel Kohlensäure gebildet hatte. Da Aether aus der durch Schwefelsäure zersetzten Reactionsmasse, ausser Essigsäure, nichts auszieht, so wird wohl die Zersetzung als eine tiefgehende angesehen werden müssen.

Die auf 220° erhitzte Masse gab, durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt, ein Destillat, das Chlorwasserstoff und Essigsäure enthält. Durch Hilfe von Silberoxyd wurde der Chlorwasserstoff entfernt, sowie essigsaures Silber erhalten.

Silberbestimmung des essigsauren Salzes:

0,1966 gr. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen 0,1268 gr. Silber, entsprechend 64,50%, anstatt 64,67% Silber.

Einwirkung von Kupferstaub auf Monochlor-, Monobrom- und Monojodessigsäure.

I. Auf Monochloressigsäure.

Der bei den verschiedenen Versuchen in Anwendung kommende Kupferstaub wurde durch Zink aus einer

wässerigen Kupfervitriollösung gefällt. Unmittelbar vor jedem Versuche wurde er im Wasserstoffstrome ausgeglüht.

30 gr. Monochloressigsäure und 25 gr. Kupfer wurden in einer zugeschmolzenen Röhre zwischen 150—160° erhitzt.

Nach Verlauf einer Stunde wurde das Erhitzen abgebrochen. Beim Aufblasen der Röhrenspitze entwich wenig Kohlensäure. Der Röhreninhalt bildete jetzt, wenn von unverändert gebliebenem Kupfer und einer beträchtlichen Menge entstandenes Kupferchlorür abgesehen wird, eine dickflüssige, dunkelgrüne Masse.

Die Röhre wurde noch 3—4 Stunden zwischen 150 bis 160° erhitzt, innerhalb welcher Zeit der Röhreninhalt sich entfärbt hatte.

Es hatte sich wieder wenig Kohlensäure gebildet; 5 gr. Essigsäure wurden durch Destillation gewonnen.

Der durch Aether dem Destillationsrückstande entziehbare Syrup war, im Gegentheil zu den durch Silber und Blei gewonnenen, chlorhaltig; er scheint jedoch keine freie Monochloressigsäure zu enthalten, denn der Syrup zog auf der Haut keine Blasen, wie dies bekanntlich auch die verdünntesten Lösungen von freien Monohalogenessigsäuren so leicht thun

Die durch Aether erschöpfte Reactionsmasse enthielt keine organische Substanz mehr.

Der gewonnene Syrup verhielt sich gerade so, wie wie die durch Blei und Silber erhaltenen analogen Producte und liess sich, wenn von dem geringen Chlorgehalt abgesehen wird, in dieselben Componenten, Glycolsäure, Essigsäure und wenig Ameisensäure, zerlegen. Die Mengen Kalkwasser, die nöthig sind, um den Syrup direct zu neutralisiren, und welche nach und nach zugefügt werden müssen, um ein constant neutral bleibendes Kalksalz her-

vorzubringen, wurden beide gemessen, und dabei gefunden, dass die letzteren etwa doppelt so gross als die ersteren sind.

Es sei noch bemerkt, dass auch durch noch viel längeres Erhitzen, als es bei diesen Versuchen geschah, kein chlorfreier Syrup zu erhalten war.

Krystallwasser- und Kalkbestimmung des gewonnenen glycolsauren Salzes:

I) 0,6343 gr. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 125° 0,1405 gr. H_2O.

II) 0,1353 gr. des bei 125° getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen 0,0397 gr. CaO.

	Gefunden.		Berechnet.	
	I.	II.		
H_2O	22,15	—	22,13	0
CaO	—	29,34	29,47	0

Silberbestimmung des essigsauren Salzes:

0,2322 gr. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen 0,1502 gr. Ag_2, entsprechend 64,69%, anstatt 64,67% Silber.

Um nun festzustellen, ob es der Sauerstoff der Luft ist, der etwa die, während der Reaction von Kupfer auf Monochloressigsäure auftretende, Grünfärbung herbeiführt, wurde in einer Probe Kupfer und Monochloressigsäure im Kohlensäurestrom erhitzt, wobei sich herausstellte, dass bei 140° eine Reaction unter Bildung von Kupferchlorür und zeitweiliger Grünfärbung der Masse sattfand.

Ferner wurde festgestellt, dass auch, wenn in offenen Gefässen gearbeitet wird, die Reaction nicht von Wasserstoffbildung begleitet ist; dagegen entstehen auch dann geringe Mengen Kohlensäure.

II. Auf Monobromessigsäure.

Die Einwirkung von Kupfer auf Monobromessigsäure ist der auf Monochloresigsäure ganz analog.

Krystallwasser- und Kalkbestimmung des gewonnenen glycolsauren Salzes:

I) 0,3643 gr. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 125° 0,0801 gr. H_2O.

II) 0,1851 gr. des bei 125° getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen 0,0543 gr. CaO.

	Gefunden.		Berechnet	
	I.	II.		
H_2O	21,99	—	22,13	H_2O
CaO	—	29,33	29,47	CaO

Silberstimmung des gewonnenen essigsauren Salzes:

0,2065 gr. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen 0,1339 gr. Silber, entsprechend 64,84%, anstatt 64,67% Silber.

III. Auf Monojodessigsäure.

Bei der Darstellung der Monojodessigsäure wurde nicht, wie gebräuchlich, von den Estern der Monochlor- und Monobromessigsäure, sondern von der freien Monochloressigsäure, ausgegangen.

Es wurden Monochloressigsäure und etwas mehr als die äquivalente Menge Jodkalium in wenig Wasser gelöst. Nach Verlauf von 10 Tagen ist die Umsetzung vollendet. Diese Zeit ist für eine vollständige Umsetzung bei gewöhnlicher Temperatur durchaus nöthig, wie durch Versuche festgestellt wurde. Die gebildete Säure wurde durch Umkrystallisation aus Petroleumäther von beigemengtem Jod gereinigt.

Bei einem angestellten Versuche wurden aus 13 gr. Monochloressigsäure und 25 gr. (theor. 22 gr.) Jodkalium etwa 24,5 gr. Monojodessigsäure, anstatt der theoretischen 25,6 gr.„ gewonnen.

20 gr. Monojodessigsäure und 10 gr. Kupfer, in einer zugeschmolzenen Röhre während 5 Stunden bei 160° erhitzt, gaben etwa 2 gr. Essigsäure. Der erhaltene Syrup besass die Eigenschaften der durch Kupfer aus den zwei anderen Monohalogenessigsäuren gewonnenen, sowie deren zusammensetzende Bestandtheile

Beim Eindampfen der Lösung des constant neutral bleibenden Kalksalzes im Wasserbade wurde der wasserfrei krystallisirende glycolsaure Kalk gewonnen. Er besass die Eigenschaften, die *Fahlberg**) für denselben angiebt.

Ueber Schwefelsäure, sowie durch Trocknen bei 125° verlor er etwa 1% an Gewicht, was von einem Gehalt an wasserhaltigem Salz herrühren mag.

Analyse desselben:

I) 0,1667 gr. des bei 125° getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen 0.0488 gr. CaO.

II) 0,1976 gr. des bei 125° getrockneten Salzes gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0.1494 gr. CO_2 und 0,0607 gr. H_2O.

	Gefunden.		Berechnet.	
	I.	II.		
CaO	29,27	—	29,47	%
C	—	25,00	25.26	
H	—	3,39	3,16	%

Der aus dem wasserfrei krystallisirenden, durch Umkrystallisation gewonnene, wasserhaltige glycolsaure Kalk wurde auch analysirt.

I) 0.4156 gr. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 125° 0,0921 gr. H_2O.

II) 0,1607 gr. des bei 125° getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen 0,0470 gr. CaO.

*) J. prakt. Chem [2] 7,329.

III) 0,1557 gr. des bei 125° getrockneten Salzes gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,1431 gr. CO_2 und 0,0453 gr. H_2O.

	Gefunden.			Berechnet.	
	I.	II.	III.		
H_2O	22,16	—	—	22,13	%
CaO	—	29,25	—	29,47	%
C	—	—	25,05	25,26	%
H	—	—	3,21	3,16	%

Eine vorgenommene Einwirkung von Kupfer auf Monojodessigsäure im Kohlensäurestrom zeigte, dass auch hier die Reaction von einer zeitweiligen Färbung der Masse begleitet ist.

Betrachtungen über die Einwirkung von Blei, Silber und Kupfer, sowie Zink, auf Monohalogenessigsäuren.

Blei und Silber gaben dieselben Producte, freie Essigsäure, Kohlensäure und einen halogenfreien Syrup, der durch geeignete Manipulationen in Glycolsäure, Essigsäure und wenig Ameisensäure zerlegt werden kann.

Somit muss wohl auch die Einwirkungsweise von Blei und Silber auf Monohalogenessigsäuren dieselbe sein.

Aus den Resultaten, die bei der Einwirkung von Silber auf Monobromessigsäure*) erhalten worden sind, scheint, wenn die in geringen Mengen entstehenden Kohlensäure und Ameisensäure ausser Rechnung gehalten werden, hervorzugehen, dass gerade die Hälfte der angewandten Monobromessigsäure zu Essigsäure reducirt worden ist, welche letztere zur Hälfte frei, zur anderen Hälfte

*) Seite 11.

aber im „Syrupe“ gebunden auftritt. Die zweite Hälfte der Monobromessigsäure aber bildet dagegen Glycolsäure in gebundener Form. Im „Syrupe“ kommen durchschnittlich 1 Mol. Essigsäure für je 2 Mol. Glycolsäure gebunden vor.

Es möge die Haupteinwirkungsweise des Silbers und Bleis durch folgende Formeln, die durchaus im Einklange mit den gefundenen Thatsachen stehen, wobei, der Einfachheit halber, das Silber als Beispiel genommen wird, ausgedrückt werden.

I) $2\ (HO_2C - CH_2\ X) + Ag_2 = Ag\ X + AgO_2C - CH^2\ X + HO_2C - CH_3$

II) $2\ (AgO_2C - CH_2\ X) = Ag\ X + Ag\ O_2\ C - CH_2 - O - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_2\ X$

III) $Ag\ O_2C - CH_2 - O - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_2\ X + HO_2\ C - CH_3$

$= Ag\ O_2\ C - CH_3 + HO_2\ C - CH_2 - O - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_2\ X$

IV) $= Ag\ X + HO_2\ C - CH_2 - O - C = O$

$H_3C - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - O - CH_2$

Die Entstehung der Ameisensäure, die niemals frei, sondern immer im „Syrupe“ gebunden auftritt, sowie die Weise, wie sie gebunden wird, seyen durch folgende Formeln veranschaulicht:

I) $2\ (HO_2\ C - CH_2\ X) + CO_2 + Ag_2 = 2\ (Ag\ O_2\ C - CH_2\ X) + HO_2\ CH$

II) $2\ (Ag\ O_2\ C - CH_2\ X) = Ag\ X + Ag\ O_2\ C$

$$X\ H_2C - C - O - CH_2$$
$$\|$$
$$O$$

III) $Ag\ O_2C - CH_2 - O - C - CH_2\ X$

$$\|$$
$$O$$

$$+ HO_2CH = Ag\ O_2\ C\ H + HO_2\ C - CH_2 - O - C = O$$
$$|$$
$$X\ H_2C$$

IV) $= Ag\ X + HO_2\ C - CH_2 - O - C = O$

$$|$$
$$HC - O - CH_2$$
$$\|$$
$$O$$

wobei vorausgesetzt wurde, dass die Ameisensäure der auftretenden Kohlensäure ihre Entstehung verdankt.

Durch ähnliche Formeln lässt sich die Einwirkung des Bleis wahrscheinlich ausdrücken.

Die durch Silber und Blei erhaltenen Syrupe sind somit als Gemenge von viel Acetoxyacetoxyessigsäure und wenig Formoxyacetoxyessigsäure zu betrachten.

Kupfer gab, wenn von dem geringen Chlorgehalt der „Syrupe" abgesehen wird, dieselben Producte wie Blei und Silber; und somit hat wohl die Vermuthung Berechtigung, dass die Einwirkung zum grössten Theil ähnlich verläuft.

Der Halogengehalt mag vielleicht davon herrühren, dass das gebildete Kupferoxydsalz gleich bei seiner Entstehung auf freie Monohalogenessigsäure einwirkt, wodurch Monohalogenacetoxyessigsäure entstehen würde, die dann vielleicht bei der weiteren Reaction unverändert bleibt. Vielleicht verschulden die zwei Oxydationsstufen des

Kupfers den Halogengehalt; welche Annahme durch einen später folgenden Versuch eine Stütze findet.

Die Einwirkung des Zinks auf Monohalogenessigsäuren scheint die zu sein, dass die Hälfte der Säure in ihr Zinksalz, unter gleichzeitiger Reduction der anderen Hälfte zu Essigsäure, übergeführt wird. Die freie Essigsäure bildet dann mit Zink ihr Zinksalz unter Freiwerden von Wasserstoff. Die Zersetzungsweise des monochloressigsauren Zinks bei 220° bleibt eine offene Frage.

Um nun die vorstehenden Betrachtungen auch experimentel zu begründen, sind die unmittelbar folgenden Versuche angestellt worden.

Zersetzungsweise des monobromessigsauren Silbers durch Erhitzen bei Gegenwart von Essigsäure.

Es wurden essigsaures Silber und die äquivalente Menge Monobromessigsäure bei gewöhnlicher Temperatur zusammengerieben, wobei Essigsäure frei wird, die die ganze Masse dann durchtränkt. Eine Bildung von Bromsilber fand dabei nicht statt. Die Masse wurde während 3 Stunden in einer zugeschmolzenen Röhre bei 130° erhitzt.

Der Röhreninhalt hatte nach Verlauf dieser Zeit ganz die Farbe des Bromsilbers angenommen; eine Reductionserscheinung war nicht zu bemerken. In der Röhre war kein Druck vorhanden. Durch Destillation wurde gegen 1 gr. Essigsäure gewonnen, und Aether entzog dann der Masse einen bromfreien Syrup, der sich gerade so, wie die durch Blei und Silber aus Monohalogenessigsäuren gewonnenen *), verhielt; nur war darin keine Ameisensäure, sondern nur Glycolsäure und Essigsäure in gebundener Form, vorhanden.

Krystallwasser- und Kalkbestimmung des gewonnenen glycolsauren Salzes:

I) 0,2519 gr. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 125° 0,0563 gr. H_2O.

II) 0,1924 gr. des bei 125° getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen 0,0565 gr. CaO.

	Gefunden.		Berechnet.	
	I.	II.		
H_2O	22,35	—	22,13	0
CaO	—	29,37	29,47	0

Natronbestimmung des gewonnenen essigsauren Salzes

*) Seiten 9 und 11.

0,1781 gr. des bei 100° getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen mit Schwefelsäure 0,1537 gr. $Na_2 SO_4$, also 0,0671 gr. $Na_2 O$, entsprechend 37,68%, anstatt 37,86% Natron.

— — —

Zersetzungsweise des monojodessigsauren Bleis durch Erhitzen bei Gegenwart von Essigsäure.

Es wurden 15 gr. Monojodessigsäure und die äquivalente Menge entwässertes essigsaures Blei, 13,1 gr., bei gewöhnlicher Temperatur zusammengerieben, wobei Essigsäure frei wurde ohne gleichzeitige Bildung von Jodblei. Die Masse wurde in einer zugeschmolzenen Röhre während 4 Stunden im Wasserbade bei 100° erhitzt, nach welcher Zeit die Entjodung vollendet war.

Durch Destillation wurden gegen 2,2 gr. Essigsäure, welche Menge nicht ganz die Hälfte der in den 13,1 gr. angewandten essigsauren Bleis enthaltenen 4,8 gr. Essigsäure entspricht, gewonnen. Alle Essigsäure ist nun einmal durch blosse Destillation nicht zu gewinnen.

Der erhaltene Syrup war jodfrei, und enthielt nur Glycolsäure und Essigsäure gebunden.

Analyse des gewonnenen glycolsauren Kalks:

I) 0,5117 gr. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 125° 0,1127 gr. H_2O.

II) 0,1693 gr. des bei 125° getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen 0,0501 gr. CaO.

III) 0,1767 gr. des bei 125° getrockneten Salzes gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,1640 gr. CO_2 und 0,0533 gr. H_2O.

	Gefunden.			Berechnet.	
	I.	II.	III.		
H_2O	22,03	—	—	22,13	%
CaO	—	29,59	—	29,47	%
C	—	—	25,30	25,26	%
H	—	—	3,34	3,16	%

Gerade so, wie bei einem früheren Versuch *), wurden die Mengen der in dem gewonnenen Syrupe enthaltenen Glycolsäure und Essigsäure bestimmt. Es folgen diese Analysen:

0,1993 gr. des bei 125° getrockneten Kalksalzes, das die Gesammtmenge der aus dem Syrupe entstandenen Glycolsäure und Essigsäure enthält, hinterliessen beim Glühen 0,0611 gr. CaO. Für ein Gemenge von 1 Mol. essigsaurem und 2 Mol. glycolsaurem Kalk werden 0,0622 gr. CaO erfordert.

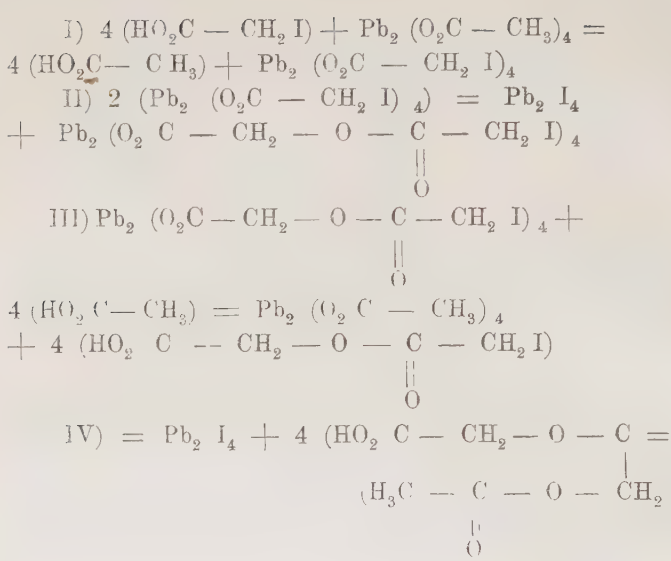
1,6717 gr. des Salzes gaben ferner bei der Destillation mit Schwefelsäure ein Destillat, aus welchem 0,4795 gr. bei 100° getrocknetes essigsaures Natron erhalten wurde, die 0,4622 gr. essigsaurem und 0,5555 gr. glycolsaurem Kalk äquivalent sind. Aus diesen Zahlen geht hervor, dass auch in dem auf diese Weise erhaltenen Syrupe 1 Mol. Essigsäure für je 2 Mol. Glycolsäure vorhanden, und dass derselbe somit als reine Acetoxyacetoxyessigsäure zu betrachten ist.

Die Richtigkeit der angestellten „Betrachtungen" **) bezüglich des Bleis und Silbers ist hierdurch experimentel gestützt.

Die Reactionsweise bei diesem Versuche durch folgende Formeln auszudrücken.

---

*) Seiten 12 u. 13.
**) Seite 19.



Verhalten des monochloressigsauren Kupferoxyds bei 150—160° bei Gegenwart von Essigsäure.

Es wurden Monochloressigsäure und eine äquivalente Menge entwässertes essigsaures Kupfer in einer zugeschmolzenen Röhre bei 150—160° erhitzt, und zwar zunächst eine Stunde lang.

Die Masse war nach Verlauf dieser Zeit dunkelgrün geworden; beim Aufblasen der Röhrenspitze entwich wenig Kohlensäure.

Nach 7—8 stündigem Erhitzen war die grüne Farbe verschwunden und einer grauen gewichen, und beim Öffnen der Röhre entwich jetzt viel Kohlensäure und wenig Chlorwasserstoff.

Eine Probe wurde mit Wasser gekocht. Im Filtrate

konnte wohl eine Reaction auf Kupferoxydul, dagegen keine auf Oxyd, erhalten werden, und hat somit eine vollständige Reduction stattgefunden.

Durch Destillation wurde ein Gemenge von Essigsäure, Chlorwasserstoff und Monochloressigsäure gewonnen, wenn man es als eine Reaction auf Monochloressigsäure gelten lassen will, dass eine wässerige Lösung des Destillats auf der Haut Blasen zieht. Irgend ein Aldehyd oder Keton scheint das Destillat, nach angestellten Versuchen zu urtheilen, nicht zu enthalten.

Aether entzog dem Destillationsrückstande freie Glycolsäure neben einer geringen Menge einer chlorhaltigen Substanz, die wahrscheinlich Monochloressigsäure ist.

Die durch Aether erschöpfte Masse enthält kein Glycolid; wohl aber organische Substanz, die in Form eines Kupferoxydulsalzes enthalten sein muss.

Krystallwasser- und Kalkbestimmung des dargestellten glycolsauren Kalkes:

I) 0,4632 gr. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 125° 0,1020 gr. H_2O.

II) 0,1624 gr des bei 125° getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen 0,0476 gr. CaO.

	Gefunden.		Berechnet	
	I.	II.		
H_2O	22,02	—	22,13	6
CaO	—	29,31	29,47	6

Die Zersetzung des monochloressigsauren Kupfers ist also vollständig von der Zersetzungsweise des monobromessigsauren Silbers und des monojodessigsauren Bleis verschieden.

Eine wesentliche Ursache hierzu bilden wohl die zwei Oxydationsstufen des Kupfers.

Einwirkung von Jodkalium auf Monojodessigsäure bei 100°.

Bei Versuchen, die angestellt wurden, um zu einer vortheilhaften Darstellung von Monojodessigsäure zu gelangen, wurde gefunden, dass, wenn Monochloressigsäure mit trocknem Jodkalium bei 100° erhitzt wird, eine sehr starke Jodausscheidung stattfindet; ferner, dass wenn nur, kurze Zeit erhitzt worden, Aether Monojodessigsäure und eine syrupartige Beimengung, und wenn etwa 1 Stunde erhitzt wurde, nur eine geringe Menge eines Syrups, auszog.

Um nun die Ursachen der mitgetheilten Erscheinungen näher kennen zu lernen, wurden 20 gr. Monojodessigsäure und 40 gr. fein gepulvertes Jodkalium 1 Stunde lang in einer zugeschmolzenen Röhre im Wasserbade bei 100° erhitzt.

Es hatte sich viel Jod ausgeschieden, und war in der Röhre kein Druck vorhanden. Eine Probe des Reactionsproductes lieferte durch Erhitzen bis auf 160° kein Destillat.

Das Jod der Reactionsmasse wurde durch Kupfer entfernt, worauf Aether eine sehr geringe Menge eines jodfreien Syrups auszog, der sich wie die bei früheren Gelegenheiten erhaltene Acetoxyacetoxyessigsäure verhielt, und durch gleiche Manipulationen in Glycolsäure und Essigsäure zerlegt wurde.

Krystallwasser- und Kalkbestimmung des glycolsauren Kalks:

I) 0,1538 gr. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 125° 0,0338 gr. H_2O.

II) 0,1182 gr. des bei 125° getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen 0,0345 gr. CaO.

	Gefunden.		Berechnet.	
	I.	II.		
H_2O	21,98	—	22,13	0
CaO	—	29,19	29,47	0

0,1336 gr. des über Schwefelsäure getrockneten essigsauren Natrons gaben beim Glühen mit Schwefelsäure 0,1150 gr. Na_2SO_4, also 0,0502 gr. Na_2O, entsprechend 37,57% anstatt 37,80% Natron.

Die durch Aether erschöpfte Masse wurde in Wasser gelöst, die Lösung vom Kupferjodür abfiltrirt und durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt. Hierauf wurde mit Aether geschüttelt, der einen jodwasserstoffhaltigen Syrup, welcher durch Silberoxyd entjodet wurde, auszog. Etwas überschüssig zugefügtes Silberoxyd wurde durch Schwefelwasserstoff entfernt, letzterer vertrieben, und dann die Lösung eingedampft. In dieser Weise wurde ein saurer Syrup erhalten, dessen Kalksalz sich wie acetoxyacetoxyessigsaurer Kalk verhielt. Er liess sich auch in Glycolsäure und Essigsäure zerlegen.

Krystallwasser- und Kalkbestimmung des glycolsauren Kalks:

I) 0,3140 gr. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 125° 0,0688 gr. H_2O.

II) 0,1666 gr. des bei 125° getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen 0.0492 gr. CaO.

	Gefunden.		Berechnet.	
	I.	II.		
H_2O	21,91	—	22,13	0
CaO	—	29,53	29,47	0

Natronbestimmung des essigsauren Natrons:

0,1493 gr. des bei 100° getrockneten Salzes gaben beim Glühen mit Schwefelsäure 0,1287 gr. Na_2SO_4, also

0,0562 gr. Na_2O, entsprechend 37,64%, anstatt 37,80% Na_2O.

Eine ähnliche Einwirkung wie Jodkalium scheint Chlornatrium zu üben.

Die gefundenen Thatsachen lassen sich, glaube ich, am besten durch folgende Formeln erklären:

I) $HO_2C - CH_2I + IK = IH + KO_2C - CH_2I$

II) a) $HO_2C - CH_2I + IH = I_2 + HO_2C - CH_3$

b) $KO_2C - CH_2I + IH = I_2 + KO_2C - CH_3$

III) a) $KO_2C - CH_2I + HO_2C - CH_2I = KI$
$+ HO_2C - CH_2 - O - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_2I$

b) $HO_2C - CH_2I + KO_2C - CH_3 = KI$
$+ HO_2C - CH_2 - O - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_3$

c) $2\,(KO_2C - CH_2I) = KI$
$+ KO_2C - CH_2 - O - \underset{\underset{O}{|}}{C} - CH_2I$

IV) $KO_2C - CH_2 - O - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_2I$

$+ KO_2C - CH_3 = KI$
$+ KO_2C - CH_2 - O - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_2 - O - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_3$

e. c. t.

Wie weit die Combinationen gehen, bleibe dahingegestellt; durch die entwickelten Formeln ist jedenfalls die allgemeine Idée der Reactionsweise genügend angedeutet.

Am Schlusse der vorstehenden Untersuchungen über die Monohalogenessigsäuren sei noch bemerkt, dass durch Erhitzen von β-Jodpropionsäure mit entwässertem essigsaurem Blei bei 100°, oder mit Fluorblei bei 200°, in Aether und Wasser lösliche jodfreie Syrupe entstehen, deren Kalksalzlösungen sich gerade so verhalten, wie Lösungen des acetoxyacetoxyessigsauren Kalks. Aehnliche Combinationen müssen sich somit wohl auch hier gebildet haben. Näher untersucht wurden diese Syrupe jedoch nicht.

Einwirkung von Kupfer und Silber auf Monojodessigsäureaethylester.

1) Kupferstaub u. Monojodessigsäureäthylester.

Es wurden 45 gr. Monojodessigsäureäthylester und 30 gr. Kupferstaub in einer zugeschmolzenen Röhre während 8 Stunden bei 180° erhitzt.

Beim Oeffnen der Röhre entwich wenig Kohlensäure. Durch Destillation im Oelbade bis auf 160° ging ein Product über, das zum grössten Theil aus Essigsäureäthylester bestand. Es wurden durch fractionirte Destillation gegen 8,5 gr. des Esters gewonnen, während die übrigen übergegangenen Producte nur eine sehr geringe Menge betrugen. Die im Oelbade nicht überdestillirten Reactionsantheile wurden mit Aether ausgezogen. Nach Verjagen des Aethers wurde der Rückstand bis auf 230° erhitzt; es ging fast nichts über; bei 230° trat eine tiefgehende Zersetzung ein. Die unter 230° übergegangenen Antheile lieferten für eine Untersuchung zu wenig Material.

Analyse des gewonnenen, bei 75° constant siedenden Essigsäureäthylesters:

0,4321 gr. des Esters gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,8623 gr. CO_2 und 0,3647 gr. H_2O.

	Gefunden.	Berechnet	
	1.		
C	54,43	54,55	6
H	9,37	9,09	10

II) Silberstaub u. Monojodessigsäureäthylester.

50 gr. Monojodessigsäureäthylester und 30 gr. Silberstaub lieferten durch Erhitzen in einer zugeschmolzenen Röhre während 5 Stunden bei 160° 9 gr. Essigsäureäthylester, wenig Kohlensäure und ein durch Aether ausziehbares Estergemisch, das trotzdem, dass der Monojodessigsäureäthylester zerstört, doch noch stark jodhaltig war.

Durch Erhitzen des Estergemenges während 4 Stunden bei 160° mit Eisessig wird nur ein Theil desselben unter Bildung von Bernsteinsäure und einem nicht krystallisirenden Syrup verseift. Das Kalksalz des Syrups ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt nicht.

Die Zeit erlaubte mir nicht, diesen Syrup und den der Verseifung entgangenen Theil weiter zu untersuchen.

Constatirung der bei 180° schmelzenden Säure als Bernsteinsäure durch die Analyse;

0,3716 gr. der bei 100° getrockneten Säure gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,5509 gr. CO_2 und 0,1821 gr. H_2O.

	Gefunden.	Berechnet	
C	40,42	40,68	4
H	5,43	5,08	6

Als wichtige Thatsachen können die Reducirung der Hälfte des Monojodessigsäureäthylester zu Essigsäureäthylester und der Jodgehalt des durch Silber erhaltenen Reactionsproductes angesehen werden.

Einwirkung von Silber, von Kupfer und von Blei auf β-Jodpropionsäure.

Notizen über die Darstellung der Glycerinsäure.

Die β-Jodpropionsäure wurde nach dem gewöhnlichen Verfahren aus Glycerinsäure dargestellt.

Bezüglich der Glycerinsäure-Darstellung wurde bei drei Versuchen gefunden, dass aus je 200 gr. Glycerin (spec. Gew. 1.25), 200 gr. Wasser und 200 gr. Salpetersäure (spec. Gew. 1,4) durchschnittlich etwa 160 gr. glycerinsaures Blei gewonnen werden konnten. Dasselbe ist nicht ganz rein, genügte jedoch dem Zwecke.

Die Lösung von 200 gr. glycerinsaurem Blei genügt 1 Liter Wasser, das nahe bis zum Siedepunkte erhitzt ist. Die Glycerinsäure wurde aus ihrem Bleisalz in der Weise frei gemacht, dass in heissem Wasser gelöstes glycerinsaures Blei durch verdünnte Schwefelsäure zum grössten Theil zersetzt, und der noch in Lösung sich befindende Theil des Salzes durch Schwefelwasserstoff in Säure übergeführt wurde. Die Glycerinsäurelösung wird nachher im Wasserbade bis zum spec. Gewicht 1.26 eingedampft.

Diese Zersetzungsweise ist dem gewöhnlichen Verfahren: „In kaltem Wasser suspendirtes glycerinsaures Blei durch Schwefelwasserstoff zu zersetzen“ weitaus vorzuziehen.

Verschiedene Versuche über die Bildung von Adipinsäure aus β-Jodpropionsäure.

Da durch Befolgen des Verfahrens von *Wislicenus**), dessen Angaben genau eingehalten wurden, nicht einmal ein Drittel der bei einer glatten Reaction zu erwartenden

*) Ann. Chem. Pharm. 149, 220.

Menge Adipinsäure erhalten werden konnte, so habe ich, da ich anfangs nur eine gute Darstellungsweise von Adipinsäure anstrebte, verschiedene Versuche gemacht, um zu einer solchen zu gelangen. Obgleich nun die Versuche nach erwähnter Richtung hin durchaus negative Resultate lieferten, so werde ich sie doch im Verein mit einigen anderen, die rein zum Zwecke der vorliegenden Arbeiten angestellt wurden, beschreiben, weil sie immerhin einiges Interesse bieten dürften.

Versuch I) 20 gr. β-Jodpropionsäure und 14 gr. Silberstaub (theor. 10, 8 gr.) wurden nach den Angaben von *Wislicenus* *) im Oelbade bei 150—160° erhitzt. Völlige Entjodung konnte erst nach 20stündigem Erhitzen erzielt werden.

Die Masse wurde mit Wasser gekocht, und nach Abfiltriren der heissen Lösung der Rückstand wiederholt mit warmem Wasser ausgewaschen. Aus der erkalteten Lösung hatte sich Jodblei ausgeschieden, von dem sich auch etwas gelöst vorfand. — Seine Entstehung verdankt es dem Bleigehalt des zur Reduction des Hogensilbers angewendeten granulirten Zinks. — Das gelöste Jodblei wurde durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und das Filtrat dann eingedampft, um die Adipinsäure durch Auskrystallisation zu gewinnen. Es wurden 1,7 gr. Adipinsäure erhalten. Die Hauptmasse des Reactionproductes bildete ein nicht krystallisirender Syrup, den *Wislicenus* auch erhalten hat, dessen Menge er aber als „eine geringe“ bezeichnet.

Versuch II) 10 gr. β-Jodpropionsäure und 7 gr. Silberstaub, in zugeschmolzenen Röhren während 3 Stunden bei 150—160° erhitzt, lieferten 0,95 gr. Adipinsäure und einen stark jodhaltigen Syrup, dessen Jodgehalt jedoch

*) Ann. Chem. u. Pharm. 149, 220.

nicht von unverändert gebliebener β-Jodpropionsäure herrührt, wie später dargelegt werden wird.

Versuch III) 10 gr. β-Jodpropionsäure und 7 gr. Silberstaub, in einer zugeschmolzenen Röhre während 1 Stunde bis auf 220° erhitzt, lieferten 1 gr. Adipinsäure und einen stark jodhaltigen Syrup.

Versuch IV) 10 gr. β-Jodpropionsäure und 12 gr. Silberstaub, in einer zugeschmolzenen Röhre während 5 Stunden bei 140° erhitzt, lieferten 1 gr. Adipinsäure und einen fast jodfreien Syrup.

Versuch V) 10 gr. β-Jodpropionsäure und 10 gr. Blei, in einer zugeschmolzenen Röhre während 6 Stunden bei 180° erhitzt, lieferten 0,9 gr. Adipinsäure und einen fast jodfreien Syrup.

Versuch VI) 60 gr. β-Jodpropionsäure und 35 gr. Kupferstaub, in einer zugeschmolzenen Röhre während 5 Stunden bei 140° erhitzt, lieferten 6,2 gr. Adipinsäure und einen Syrup, der nur wenig Jod enthielt.

Versuch VII) Endlich wurden in 3 Röhren je 5 gr. β-Jodpropionsäure mit 5 gr. Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure und je 4 gr. Kupferstaub eingeschmolzen und während 3 Stunden bei 150° erhitzt, wobei sich in allen Fällen etwa 0,4 gr. Adipinsäure und stark jodhaltige Syrupe bildeten.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass die in Anwendung gekommenen Metalle bezüglich der Ausbeute an Adipinsäure gleich wirken, und dass ferner die angewandten verschiedenen Temperaturen, 140—200°, Zeitdauer, 1—20 Stunden, die Anwendung von indifferenten Lösungsmitteln, sowie die Mengenverhältnisse der angewandten Metalle, keinen wesentlichen Einfluss zu üben scheinen.

Die Ausbeute an Adipinsäure differirte bei den ange-

stellten Versuchen zwischen 0,8 und 1 gr. für je 10 gr. β-Jodpropionsäure.

Bei allen Versuchen, die in Röhren angestellt wurden, bildeten sich neben Kohlensäure und Wasserstoff Acrylsäure und Propionsäure, aber immer nur in so geringer Menge, dass sie im Oelbade nicht ohne weiteres abdestillirt werden könnten. Es wurde desshalb Wasser zugefügt, um so die flüchtigen Producte durch Destillation zu gewinnen.

In dieser Weise wurde aus 10 gr. β-Jodpropionsäure und 12 gr. Silberstaub, die in einer zugeschmolzenen Röhre während 7 Stunden bei 150—160° erhitzt worden waren, ein saures wässeriges Destillat gewonnen, dessen Natronsalz beim Eindampfen im Wasserbade, unter Abscheidung brauner Flocken, alkalische Reaction annahm. Nachdem von diesen Abscheidungen abfiltrirt war, wurde die alkalische Lösung durch bereit gehaltenes Destillat wieder neutralisirt und über Schwefelsäure verdunsten gelassen. Gewonnen wurde eine feste, undeutlich krystallisirte, an der Luft zerfliessliche Masse, die auf dem Platinbleche unter theilweiser Verkohlung schmolz.

0,1393 gr. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes lieferten 0,1030 gr. $Na_2 SO_4$, also 0,0344 gr. Natrium, oder 23,98%.

Propionsaures Natron enthält 23,97% Na
Acrylsaures „ „ 24,46% Na

Der Natriumgehalt stimmt für propionsaures Natron, das Verhalten des Salzes beim Erhitzen deutet aber auf einen Gehalt an Acrylsäure hin, wie auch diese Säure unter den Producten der Einwirkung von Kupfer auf β-Jodpropionsäure constatirt werden wird.

Das Reactionsproduct von 60 gr. β-Jodpropionsäure und 35 gr. Kupferstaub, die in zugeschmolzenen Röhren

während 5 Stunden bei 140° erhitzt wurden, lieferten, mit Wasser gekocht, ein wässeriges Destillat, das mit Bleioxyd im Wasserbade eingedampft wurde. Kaltes Wasser entzog dem Rückstande basisch propionsaures Blei, das die Eigenschaften und Zusammensetzung des von *Linnemann* *) beschriebenen besass.

0,8517 gr. des aus Wasser umkrystallisirten Salzes, das über Schwefelsäure getrocknet, gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,6831 gr. Pb_2O_2, 0,3428 gr. CO_2 und 0,1370 gr. H_2O.

	Gefunden.	Berechnet.	
Pb	74,46	74,27	0
C	10,98	11,07	
H	1,78	1,54	0

Nachdem durch Wasser sich keine organische Substanz mehr ausziehen liess, wurde der ganze Rückstand durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt, und dann destillirt. Das saure Destillat wurde durch Bleioxyd neutralisirt, und die Lösung dann, nachdem Kohlensäure hineingeleitet worden, über Schwefelsäure unter der Luftpumpe der Verdunstung überlassen. Es krystallisirte wenig eines Bleisalzes aus, dessen Eigenschaften und Bleigehalt mit dem von *Claus* **) zuerst dargestellten und beschriebenen charakteristischen acrylsauren Blei stimmten.

0,6503 gr. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen mit Schwefelsäure 0,5640 gr. $Pb_2(SO_4)_2$, also 0,3853 gr. Pb, oder 59,25 % anstatt 59,31 % Blei.

---

*) Ann. Chem. Pharm. 160, 222.

**) Ann. Chem. Pharm. Suppl. II, 117,

Untersuchung der bei genügend langer Einwirkung der erwähnten Metalle auf β-Jodpropionsäure entstehenden jodfreien Syrupe.

100 gr. β-Jodpropionsäure und 75 gr. Silberstaub wurden in zugeschmolzenen Röhren während 20 Stunden bei 160° erhitzt.

Nach Verlauf dieser Zeit entzog Aether einer Probe der Reactionsmasse einen Syrup, der einen schwachen Jodgehalt aufwies, welcher jedoch wahrscheinlich nur von in Lösung gegangenem Jodblei herrührt; denn dieses geht, beim Ausziehen der Reactionsproducte von Silber oder Kupfer auf β-Jodpropionsäure mit Aether, immer in geringer Menge in Lösung.

Nach dem im Versuche I*) angegebenen Verfahren wurde der Syrup gewonnen. Der, von dem durch Schwefelwasserstoff sersetzten Jodblei herrührenden Jodgehalt wurde durch Silberoxyd entfernt, etwas überschüssig zugefügtes Silberoxyd durch Schwefelwasserstoff gefällt, und das Filtrat dann eingedampft.

Der in dieser Weise erhaltene, etwas gelb gefärbte Syrup enthält noch etwas Adipinsäure gelöst, die durch blosse Auskrystallisation nicht, oder sehr schwierig, zu entfernen ist, wie ich mich zur Genüge überzeugte.

Die Baryum-, Calcium-, Magnesium- und Zinksalze des Syrups sind in Wasser leicht löslich und nicht krystallisationsfähig. Als feste, amorphe Massen lassen sie sich durch Eindampfen ihrer Lösungen im Wasserbade, oder durch Zusatz von Alkohol zu den mehr oder weniger concentrirten Lösungen erhalten. Untersucht wurden sie nicht weiter.

Ein direct durch Aether ausgezogener jodfreier Syrup

*) Seite 36.

wurde durch Kalkwasser neutralisirt, und die Lösung dann erhitzt, ohne dass die neutrale Reaction in eine saure überging; auch, als die Lösung einige Stunden bei 160° erhitzt wurde, trat keine saure Reaction ein. Die Einwirkungsweisen der erwähnten Metalle auf β-Jodpropionsäure und Monohalogenessigsäuren sind somit wahrscheinlich ganz verschieden. Eine Grünfärbung während der Einwirkung von Kupfer auf β-Jodpropionsäure wurde auch nicht beobachtet.

Noch sei erwähnt, dass nach *Wislicenus* *) Kalkwasser und Barytwasser in der Ammoniumsalzlösung des Syrups Niederschläge erzeugen sollen; eine Beobachtung, die ich nicht bestätigt fand, indem nur Trübung der Flüssigkeit zu beobachten war. Das Bleisalz des Syrups hat *Wislicenus* **) durch Fällung der Ammoniumsalzlösung mit essigsäurem Blei dargestellt und analysirt. Es besitzt nach ihm die procentische Zusammensetzung des adipinsauren Bleis. Ferner giebt *Wislicenus* an: Die aus β-Jodpropionsäure und α-Brompropionsäure erhaltenen Syrupe seien identisch.

Eine wenigstens theilweise Trennung der Bestandtheile des Syrups wurde durch Kochen mit geschlemmtem Bleicarbonat bis zur Neutralisation erzielt, indem in sehr geringer Menge ein in Wasser lösliches Bleisalz entsteht, während die Hauptmasse des Syrups ein unlösliches Salz bildet.

Das lösliche Salz lässt sich im Wasserbade zum Syrup eindampfen. Setzt man kaltes Wasser hinzu und rührt, so erhält man es als amorphe Flocken, die sich in Wasser nach und nach auflösen. Die Bleisalzlösung wurde durch

*) Ann. Chem. Pharm. 149, 220.

**) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 720.

Schwefelwasserstoff zersetzt, und aus der freien Säure, die ein nicht krystallisirender Syrup ist, dann das Natronsalz dargestellt. Das Natronsalz lässt sich durch Eindampfen seiner Lösung im Wasserbade in fester Form erhalten. Es stellt eine amorphe Masse dar, die an der Luft sehr leicht zerfliesst.

I) 0,1709 gr. des bei 100° getrockneten Natronsalzes gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,0770 gr. Na_2CO_3, 0,1963 gr. CO_2 und 0,0569 gr H_2O.

II) 0,1546 gr. des bei 100° getrockneten Salzes gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,0689 gr. Na_2CO_3, 0,1772 gr. CO_2 und 0,0535 gr. H_2O.

Gefunden.

	I.	II.		
Na	19,54	19,34	}	0
C	31,30	31,24		
H	3,69	3,82		0

Auf 1 Atom Natrium kommen durchschnittlich 3,08 At. Kohlenstoff, 4,44 At. Wasserstoff nnd 3,36 At. Sauerstoff.

Wie der grosse Gehalt Sauerstoff zu erklären ist, bleibt eine offene Frage. Im Auge zu behalten ist dabei, dass die dem analysirten Salze zu Grunde liegende Säure in ganz geringer Menge erhalten wurde.

Das Gemenge von dem unlöslichen Bleisalz und kohlensaurem Blei wurde durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und die freigemachte Säure dann in ihr Natronsalz übergeführt, welches durch Erhitzen im Wasserbade in fester amorpher Form zu erhalten war. Fein gepulvert wurde es mit gewöhnlichem Alkohol gekocht, welcher eine geringe Menge adipinsaures Natron auflöste, während die Hauptmasse ungelöst blieb.

So gereinigt stellt das Salz ein amorphes, festes,

weisses Pulver dar, das zwar an der Luft Feuchtigkeit anzieht, aber langsam und ohne dabei gänzlich zu zerfliessen, wie es das aus dem leicht löslichen Bleisalz dargestellte Natronsalz so leicht thut. Die Zusammensetzung ist auch eine ganz verschiedene. Die Analyse wird zeigen, dass das Natronsalz der Säure, die ein schwerlösliches Bleisalz bildet, mit dem adipinsaurem Natron die procentische Zusammensetzung, wenigstens innerhalb enger Grenzen, gemein hat.

0,2708 gr. des bei 100° getrockneten Salzes gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,1503 gr. Na_2CO_3, 0,3749 gr. CO_2 und 0,1006 gr. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $Na_2H_8C_6O_4$	
Na	24,21	24,08	0
C	37,89	37,74	
H	4,21	4,14	0

Der aus diesem Natronsalze erhaltbare Syrup ist frei von Adipinsäure, wenigstens krystallisirte keine solche beim Stehen mehr aus, wie vorher.

Untersuchung der jodhaltigen Syrupe, die entstehen, wenn Silber, Kupfer und Blei kürzere Zeit auf β-Jodpropionsäure einwirken.

Bei vielen von den angestellten Versuchen wurden stark jodhaltige Syrupe gewonnen, deren Jodgehalt nicht von unzersetzt gebliebener β-Jodpropionsäure herzurühren scheint, denn:

Wäre nicht alle β-Jodpropiosäure noch innerhalb der ersten Stunde der Einwirkung zersetzt worden, so könnte wohl bei den Versuchen, wo längere Zeit erhitzt wurde, eine grössere Ausbeute an Adipinsäure erwartet

werden, was jedoch nicht der Fall war. Weiter entzog Aether der wässerigen Lösung der jodhaltigen Syrupe keine β-Jodpropionsäure. Man könnte einwenden: „Der ursprüngliche Syrup, sowie der durch Aether der wässerigen Lösung entziehbare verhindere die β-Jodpropionsäure auszukrystallisiren.“ Ich habe aber solchen Syrupen, die zudem wenig Jod enthielten, absichtlich β-Jodpropionsäure zugesetzt, durch Wasser das Gemenge gelöst, und die Lösung wieder im Wasserbade stark eingeengt. beim Erkalten krystallisirte β-Jodpropionsäure aus. Ferner wurde beobachtet, dass beim Eindampfen der Lösungen von solchen β-Jodpropionsäure-haltigen Syrupen im Wasserbade ein Theil der β-Jodpropionsäure an den Rändern der Eindampfungsgefässe hinauf sublimirt, eine Erscheinung, die niemals beim Eindampfen der Lösungen der jodhaltigen Syrupe beobachtet wurde.

Dass die jodhaltigen Syrupe ihr Jod, wenn nicht ganz, so doch wenigstens theilweise, einem Gehalt an β-Jodadipinsäure verdanken, wird durch Folgendes wahrscheinlich gemacht:

Löst man einen, der Reactionsmasse durch Aether entzogenen jodhaltigen Syrup direct in absolutem Alkohol auf, und verdampft den letzteren wieder im Wasserbade, so erhält man wenig eines sauren jodfreien, in Wasser schwerlöslichen Oels. Setzt man aber einem solchen durch Aether entzogenen jodhaltigen Syrupe zuerst Wasser hinzu, dampft stark im Wasserbade ein, fügt wieder absoluten Alkohol hinzu und läst denselben dann im Wasserbade verdunsten, so erhält man weit mehr des erwähnten Oels, dessen Menge jedoch dem zu seiner Darstellung in Anwendung kommenden jodhaltigen Syrupe gegenüber eine sehr geringe ist. Das Oel, das sowohl durch Einwirkung von Silber, sowie Kupfer und Blei auf β-Jodpropionsäure

durch das angegebene Verfahren gewonnen worden war, wurde sorgfältig mit Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser kein Jodgehalt mehr aufwies, durch Silberstaub etwas freies Jod fortgeschafft, worauf das Oel durch Absaugen von dem Gemenge von Silber und Jodsilber befreit wurde.

Es ist schwerer als Wasser, reagirt stark sauer, und löst sich in Kalkwasser, bis auf braun gefärbte Verunreinigungen, unter Bildung des in Wasser leicht löslichen, nicht krystallisirenden Kalksalzes auf. Das Kalksalz ist entweder durch Eindampfen der Lösung im Wasserbade, oder durch Zusatz von Alkohol zu den concentrirten Lösungen, wobei es als voluminöse Flocken gefällt wird, in fester Form zu gewinnen. Es stellt ein amorphes, sandiges, luftbeständiges Pulver dar.

Zwei Analysen desselben gaben folgende Zahlen:

I) 0,1161 gr. des bei 100° getrockneten Salzes gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,0281 gr. Ca O, 0,1772 gr CO_2 und 0,0596 gr. H_2O.

II) 0,1452 gr. des bei 100° getrockneten Salzes gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,0348 gr. Ca O, 0,2203 gr. CO_2 und 0,0678 gr. H_2O.

	Gefunden		Berechnet für $Ca\,H_{12}\,C_8\,O_5$	
	I.	II.		
Ca	17,31	17,09	17,20	
C	41,60	41,41	41,51	0 | 0
H	5,68	5,77	5,42	

Das Oel wurde mit rauchender Jodwasserstoffsäure bei 120° in einer zugeschmolzenen Röhre während 5 Stunden erhitzt.

Durch Zusatz von schwefliger Säure löste Jod sich auf und schied Jodäthyl sich aus. Aether entzog der

Lösung nur Adipinsäure, von der eine Analyse gemacht wurde.

0,2015 gr. der bei 100° getrockneten Säure gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,3638 gr. CO_2 und 0,1270 gr. H_2O.

	Gefunden.	Berechnet.	
C	49,23	49,30	} 0
H	7,00	6,85	} 0

Die Zusammensetzung des Kalksalzes, sowie die Reduction des Oels durch Jodwasserstoffsäure zu Adipinsäure, diese Thatsachen, lassen sich wohl nicht anders erklären, als dadurch, dass das Oel als β-Aethoxyadipinsäure angenommen wird. Diese β-Aethoxyadipinsäure müsste einer β-Hydroxyadipinsäure, und diese wieder einer β-Jodadipinsäure ihre Entstehung verdanken. Wie der Reactionsvorgang sich zu denken, davon später.

Einwirkung von Kupfer und Silber auf β-Jodpropionsäureäthylester bei Gegenwart von Propionsäure.

Es wurden einmal 50 gr. β-Jodpropionsäureäthylester und 25 gr. Propionsäure mit 25 gr. Silberstaub, sowie ein anderes Mal 50 gr. Ester und 25 gr. Propionsäure mit 25 gr. Kupferstaub in Röhren eingeschmolzen, und während 6 Stunden bei 160° erhitzt, in welcher Zeit die Entjodung stattgefunden hatte. Aether zog in beiden Fällen einen, wenig Jod enthaltenden, Syrup aus, der, nachdem Propionsäure und Propionsäureäthylester im Wasserbade verjagt worden, sich zum grössten Theil in Wasser auflöste. Dieser verseifte, in Wasser leicht lösliche Theil enthält nur wenig Adipinsäure; die Hauptmasse bildet wieder einen nicht krystallisirenden Syrup. In Wasser blieb eine geringere Menge eines sauren Oels zurück, das sich in Kalkwasser beim Schütteln, bis auf geringe Mengen, auflöst unter Bildung des Kalksalzes desselben, das in Wasser leicht löslich und krystallisationsunfähig ist. Fest ist es durch Eindampfen der Lösung im Wasserbade zur Trockne zu erhalten, sowie durch Fällung der concentrirten Lösung mit Alkohol, wodurch es sich als voluminöse Flocken ausscheidet. Es bildet ein sandiges, amorphes, luftbeständiges Pulver.

Das durch Kupfer erhaltene Salz wurde direct analysirt.

Das durch Silber gewonnene wurde dagegen durch Salzsäure wieder in das Oel übergeführt, die Mineralsäure wieder durch Waschen mit Wasser entfernt, und dann das Kalksalz dargestellt, das jetzt analysirt wurde. Es wurde dieses letztere gethan, um sicher zu gehen, dass das Oel nicht etwa freie Säuren gelöst enthalten könnte.

I) 0,1727 gr. des durch Kupfer gewonnenen Salzes gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,0328 gr. CaO, 0,2723 gr. CO_2 und 0,0862 gr. H_2O.

II) 0,1278 gr. des durch Silber gewonnenen Salzes gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,0258 gr. Ca, 0,2019 gr, CO_2 und 0,0680 gr. H_2O.

	Gefunden.	
	I.	II.
Ca	13,55	14,40
C	43,60	43,11
H	5,56	5,87
O	37,29	36,62

Auf ein Atom Calcium kommen durchschnittlich 10,3 At. Kohlenstoff, 16,3 At. Wasserstoff und 6,6 At. Sauerstoff.

Die Analysen zeigen, dass in dem erhaltenen Oele Körper enthalten sein müssen, die im Molecüle mehr als sechs direct aneinander gekettete Kohlenstoffatome haben. Der hohe Gehalt an Sauerstoff ist weiter bemerkenswerth.

Betrachtungen über die Einwirkungsweise von Silber, Kupfer und Blei auf β-Jodpropionsäure resp. ihren Ester im Speciellen, und auf Monohalogenfettsäuren resp. ihre Ester im Allgemeinen.

Bei verschiedenen Versuchen*) wurde gefunden, dass bei der Einwirkung der erwähnten Metalle auf β-Jodpropionsäure saure, stark jodhaltige Syrupe entstanden, deren Jodgehalt nicht von unverändert gebliebener β-Jodpropionsäure herrührte. Das Entstehen dieses jodhaltigen Reactionsproductes neben nur geringe Mengen von Adipinsäure, sowie andererseits die Thatsache, dass bei der Einwirkung von Silber und Kupfer auf Monojodessigsäureäthylester etwa die Hälfte desselben zu Essigsäureäthylester reducirt wird, während nur geringe Mengen von Bernsteinsäure gebildet werden, zeigen, dass die Reactionen von molecularem Silber und Kupfer auf Halogencarbonide nicht so einfach verlaufen, wie früher allgemein angenommen wurde.

Zur Beurtheilung des Reactionsverlaufs liefert das beim Behandeln der aus β-Jodpropionsäure erhaltenen jodhaltigen Syrupe mit Alkohol entstandene saure Oel einen wichtigen Anhaltspunkt. Wie früher gezeigt worden, ist dieses Oel als eine Aethoxyadipinsäure zu betrachten, und man muss annehmen, dass dieser Verbindung die Bildung von Hydroxy- resp. Jodadipinsäure vorausgeht.

Die Monojodadipinsäure kann wohl nur aus zwei Molecülen β-Jodpropionsäure unter Austritt von Jodwasserstoff entstanden sein, wie folgende Gleichung veranschaulicht:

$$2\,(HO_2\,C - CH_2 - CH_2\,I) = I\,H + HO_2\,C - CH_2 - CHI - CH_2 - CH_2 - CO_2\,H$$

*) Seiten 35—39.

Diese β-Jodadipinsäure wird dann durch Wasser in Jodwasserstoff und Hydroxyadipinsäure verwandelt, welche letztere dann unter Mitwirkung von Jodwasserstoff durch Alkohol in die β-Aethoxyadipinsäure übergeführt wird.

$$HO_2C - CH_2 - CH_2 - CHOH - CH_2 - CO_2H + IH_5C_2 = IH + HO_2C - CH_2 - CH_2 - CHOC_2H_5 - CH_2 - CO_2H.$$

Dass bei der Einwirkung der Metalle auf β-Jodpropionsäure so wenig Propionsäure gebildet wird, ist wohl durch die schwere Reducirbarkeit der β-Jodpropionsäure durch Jodwasserstoff zu erklären, die nach *Kekulé* erst bei 180° stattfindet.

Wäre die Annahme, die *Wislicenus* *) macht: „Dass die aus α-Brompropionsäure mit Silber- oder Kupferstaub in grosser Menge erhaltene syrupförmige Säure mit der aus β-Jodpropionsäure durch Silber „„in geringerer Menge““ entstandenen, identisch sei," im Wesentlichen **) richtig, so wird die Säure, die er aus α-Brompropionsäure erhalten hat, wahrscheinlich keine Dimethylbernsteinsäure, sondern α-Methylglutarsäure sein, die folgendermassen aus α-Brompropionsäure entstanden sein könnte.

$$1)\ 2\,(HO_2C - CHBr - CH_3) + Ag_2 = Ag_2 + BrH + HO_2C - CHBr - CH_2 - CH < \begin{matrix} CH_3 \\ CO_2H \end{matrix}$$

$$2) = 2\,AgBr + HO_2C - CH_2 - CH_2 - CH < \begin{matrix} CH_3 \\ CO_2H \end{matrix}$$

und aus β-Jodpropionsäure allenfalls so:

$$1)\ 2\,(HO_2C - CH_2 - CH_2I) + Ag_2 = Ag_2 + IH + HO_2C - CH_2 - CH_2 - CH < \begin{matrix} CH_2I \\ CO_2H \end{matrix}$$

$$2) = 2\,AgI + HO_2C - CH_2 - CH_2 - CH_2 < \begin{matrix} CH_3 \\ CO_2H \end{matrix}$$

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 720.

**) Seiten 40—43.

Diese Reductionsart muss deshalb angenommen werden, weil Bromwasserstoff durch Kupfer und Silber sogar bei 160° nicht zerlegt wird, wie ich mich durch besondere Versuche überzeugte. Gewissermassen ein Seitenstück dazu ist die Einwirkungsweise der Metalle auf Monohalegenessigsäuren, resp. Halogenbuttersäuren.

Hell und Seine Schüler haben gefunden, dass bei der Einwirkung von Kupfer und Silber auf Monobrombuttersäureäthylester*) und Monobromisobuttersäureäthylester**) aus jeden der zwei Ester je 2 isomere Ester von der procentischen Zusammensetzung der Korksäureäthylester gewonnen werden, welche Resultate durchaus im Einklange mit den vorliegenden entwickelten Formeln sind.

Die Gründe, warum die Metalle auf Monohalogenessigsäuren und auf β-Jodpropionsäure so verschieden einwirken, sind wohl die: Dass die Monohalogenessigsäuren stärkere Säuren und mehr zur Esterbildung geneigt sind, und sich andererseits sehr leicht reduciren lassen, während die β-Jodpropionsäure erst bei 180° von Jodwasserstoff reducirt wird.

Wenn von den freien Monohalogenessigsäuren abgesehen wird, so kann, glaube ich, aus den Resultaten der vorliegenden Untersuchungen, sowie aus den schon citirten Arbeiten von *Wislicenus* und *Hell und Seinen Schülern* geschlossen werden, dass die Einwirkung von Silber, Kupfer und Blei auf Monohalogenfettsäuren resp. ihre Ester so verläuft, dass zuerst je 2 Mol. derselben unter momentanem Halogenwasserstoffaustritt zusammentreten, und dann der frei gewordene Halogenwasserstoff durch das angewendete Metall auf die am leichtesten reducirbare vorhandene Substanz reducirend einwirkt. Wenn weiter die ge-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1873, 28; 1874, 319; 1880, 473.
**) „ „ „ „ „ 1877, 2229.

bildeten mehrbasischen Monohalogenfettsäuren leichter reducirt werden als das Ausgangsmaterial, so werden sie selbst zuerst reducirt, und ist dann die Anzahl der Reactionsproducte gewissermassen beschränkt. Ist das Ausgangsmaterial dagegen durch Halogenwasserstoff und Metall leichter reducirbar als die aus demselben entstehenden Verbindungen, so wird dasselbe zuerst zu Fettsäure reducirt, dagegen die entstandenen Monohalogensubstitutionsproducte der Einwirkung der Metalle unterworfen, wodurch die Zahl der entstehenden Verbindungen natürlich sehr vergrössert wird.

Den Reactionsgang werde ich durch folgende Formeln veranschaulichen:

Einwirkung von Silber auf β-Jodpropionsäure (Representant der schweren Reducirbarkeit durch Halogenwasserstoff und Metall):

1) $2\ (x + y)\ (HO_2\,C - CH_2 - CH_2\,I) + (x + y)\ Ag_2$
$= (x + y)\ Ag_2 + (x + y)\ I\ H$
$+ x\ (HO_2\,C - CH_2 - CHI - CH_2 - CH_2 - CO_2\,H)$
$+ y\ (HO_2\,C - CH_2 - CH_2 - CH < \begin{matrix} CH_2\,I \\ CO_2\,H \end{matrix}$

2) $= ?\ (x + y)\ Ag\,I$
$+ x\ (HO_2\,C - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CO_2\,H)$
$+ y\ (HO_2\,C - CH_2 - CH_2 - CH < \begin{matrix} CH_3 \\ CO_2\,H \end{matrix})$

Einwirkung von Silber auf Monojodessigsäureäthylester (Representant der leichten Reducirbarkeit durch Halogenwasserstoff und Metall):

1) $3\ (H_5\,C_2\,O_2\,C - CH_2\,I)$
$+ Ag_2 = 2\ Ag\,I + H_5\,C_2\,O_2\,C - CH_3$
$+ H_5\,C_2\,O_2\,C - CH_2 - CHI - CO_2\,C_2\,H_5$

2) $2\,((x+y)\,(H_5\,C_2\,O_2\,C-CH_2-CHI-CO_2\,C_2\,H_5))$
$+\,(x+y)\,(H_5\,C_2\,O_2\,C-CH_2\,I)$
$+\,(x+y)\,Ag_2 = 2\,(X+y)\,Ag\,I$
$+\,(x+y)\,(H_5\,C_2\,O_2\,C-CH_3)$

$$+\ x\left(\begin{array}{l} H_5\,C_2\,O_2\,C-CH_2-CH-CO_2\,C_2\,H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ H_5\,C_2\,O_2\,C-CH_2-CI-CO_2\,C_2\,H_5 \end{array}\right).$$

$$+\ y\left(\begin{array}{l} H_5\,C_2\,O_2\,C-CH_2-CH-CO_2\,C_2\,H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ H_5\,C_2\,O_2\,C-CHI-CH-CO_2\,C_2\,H_5 \end{array}\right)$$

e. c. t.